

# **3. Spectroscopie UV-Visible**

## — 3.1. Définition

---

### **Spectroscopie UV-Visible :**

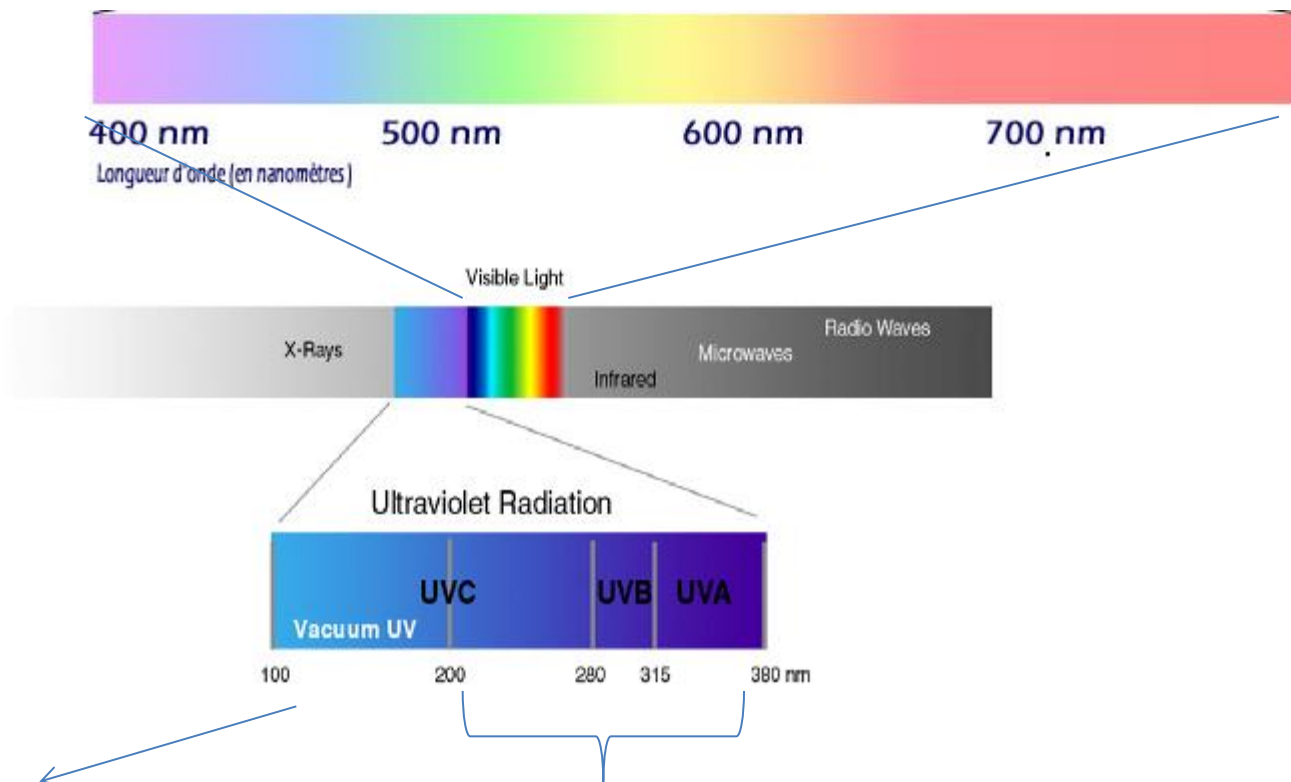
Spectroscopie qui met en jeu les **photons** dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm) et du visible (400 nm – 750 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les **électrons** de molécules, ions ou complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs **transition électronique(s)**.

## — 3.2. Introduction

### Domaine UV-Visible

Visible (400-750 nm) colorimétrie



UV lointains ou durs (80-190 nm)  
inutilisables

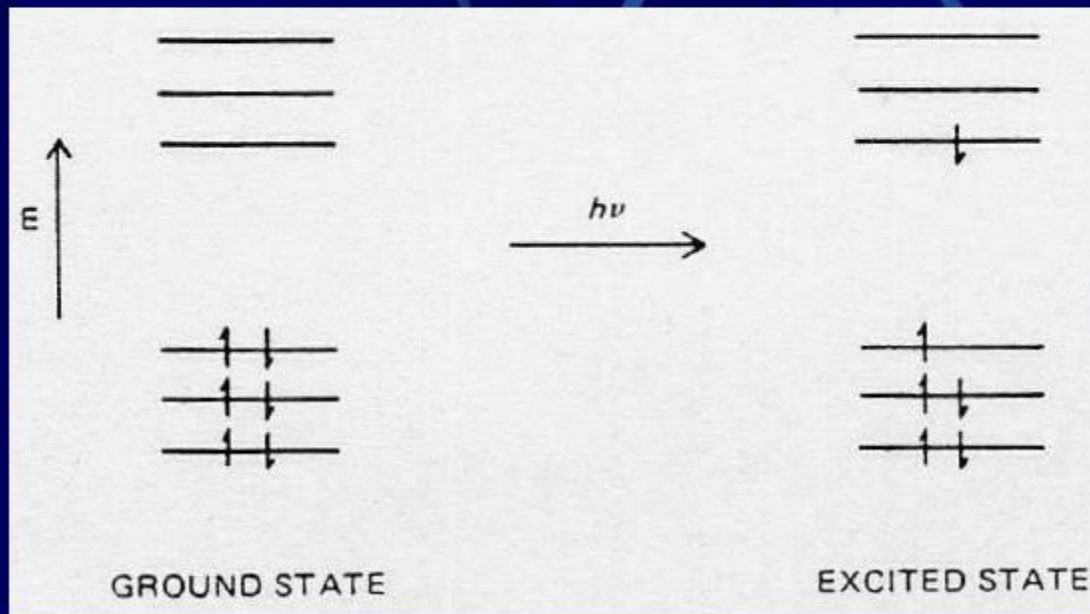
UV proches (190-400 nm)  
utilisables

## 3.2. Introduction

# Processus d'absorption

## Electronique

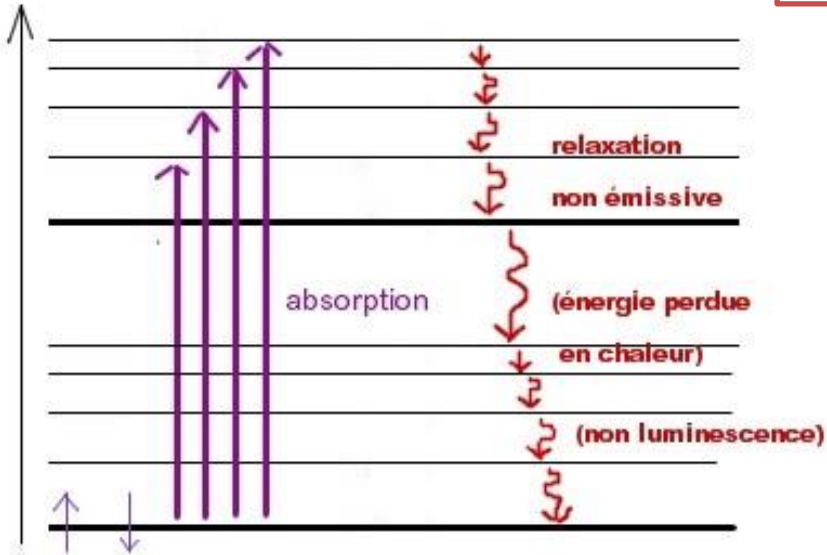
- Spectroscopie d'absorption :  
fondamental → excité



## 3.2. Introduction

### Retour à l'équilibre

niveaux d'énergie



Cas n°1

L'énergie absorbée sera rendue au système sous forme de chaleur.

Pas d'émission de photon.

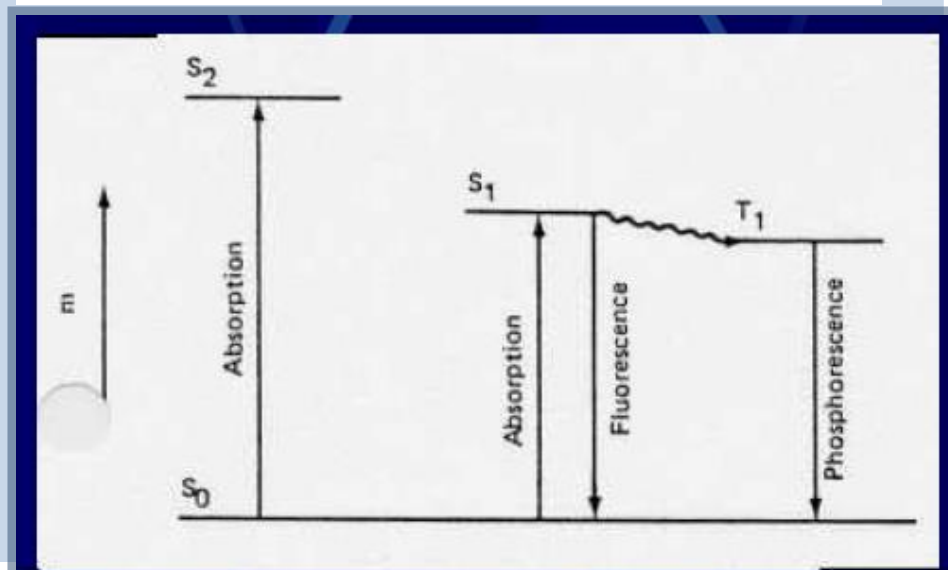
→ **Spectroscopie UV-Visible**

Cas n°2

Sinon, émission radiative.

Emission de photons

→ Spectroscopie de fluorescence

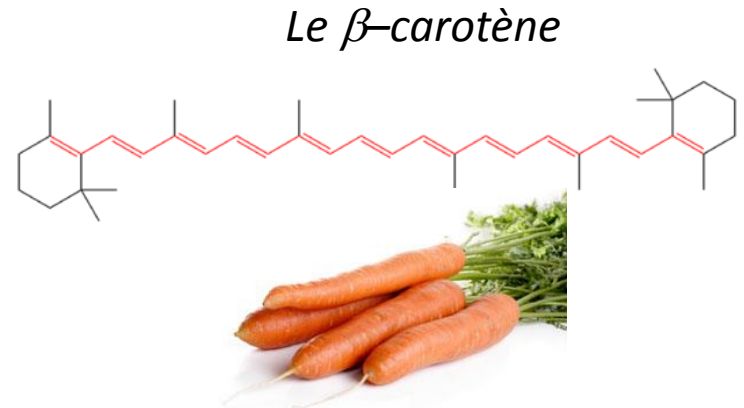


## — 3.2. Introduction —

**Quels sont les systèmes chimiques qui absorbent dans le domaine du visible ?**

Exemples :

**1. Les électrons des systèmes  $\pi$  conjugués**  
(Molécules organiques)



**2. Les électrons d**  
(Métaux de transitions)

*Sulfate de cuivre*



*Permanganate  $\text{MnO}_4^-$*



## — 3.3. Rappel d'atomistique - Orbitales atomiques —

### 1. Nombres quantiques électroniques

${}^A_Z X$     A = nombre de masse; Z = numéro atomique

3 nombres quantiques **n**, **l**, **m** définissent à la fois les niveaux d'énergie d'un électron et les orbitales atomiques (OA).

n = Nombre quantique principal : n = 1, 2, ...

l = Nombre quantique orbital : l = 0, 1, 2, ... n-1

ml = Nombre quantique magnétique  $-l \leq ml \leq +l$

s = Spin : s =  $\pm 1/2$

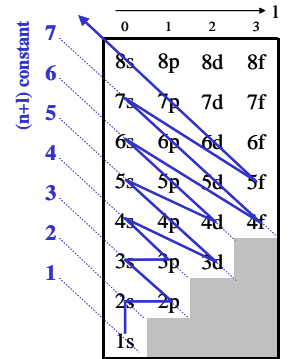
Une orbitale est désignée par la combinaison de **n** et de la lettre associée à **l**. Sa symétrie est désignée par **ml**.

## — 3.3. Orbitales atomiques

---

### 2. Configuration électronique

- Règle de **Klechkowski** : remplissage des orbitales par niveaux d'énergie croissants



- Règle de **Hund** : configuration électronique la plus stable correspond à un nbre total de spin maximum
- Principe d'exclusion de **Pauli** : 2  $e^-$  occupant une même case quantique ont des spins anti-parallèles



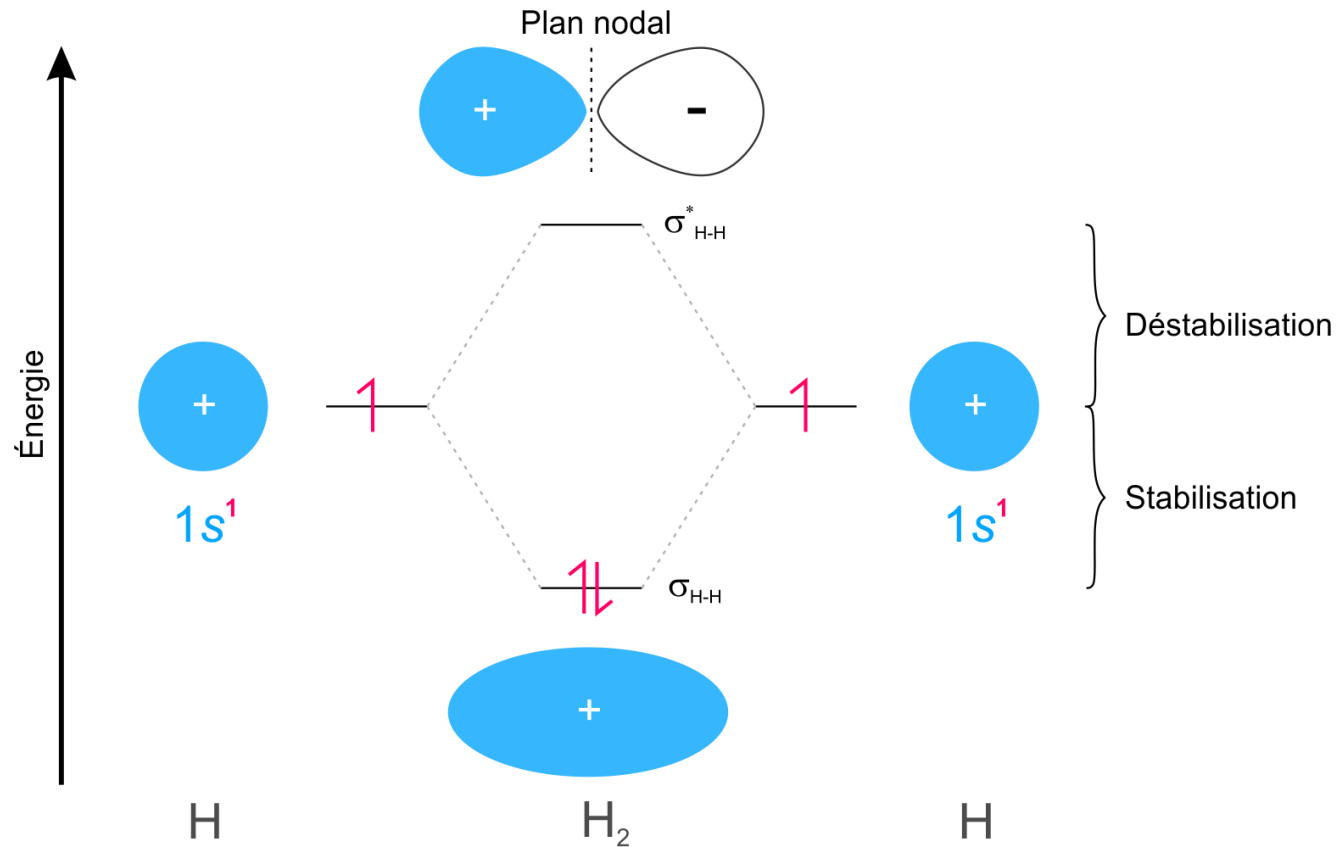
## — 3.3. Orbitales atomiques —

---

- *Pour un atome, la série des nombres quantiques :  $n=3$ ,  $l=1$ ,  $m=0$  décrit-elle un électron dans une orbitale  $3d$ ,  $2p$  ou  $3p$  ?*
- *Donner les 4 nombre quantiques pour l'électron de l'orbitale  $4s^1$*
- *Donner la configuration électronique du carbone C ( $z = 6$ ).*

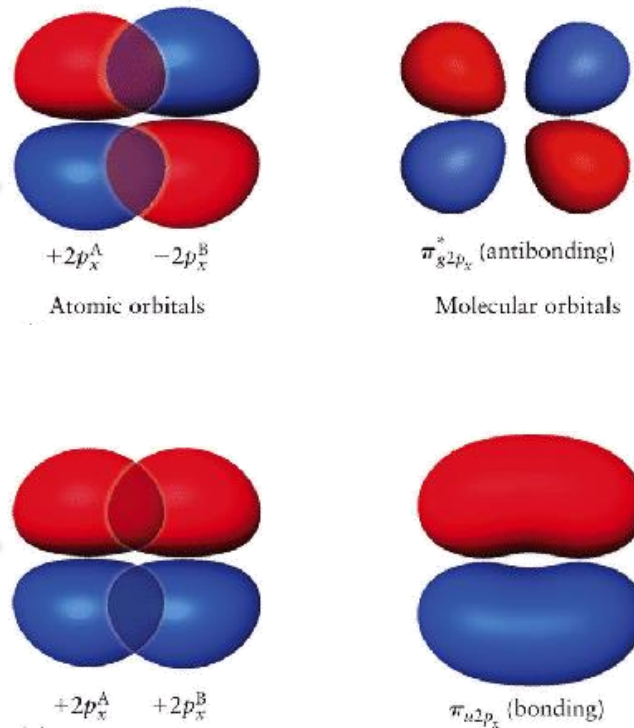
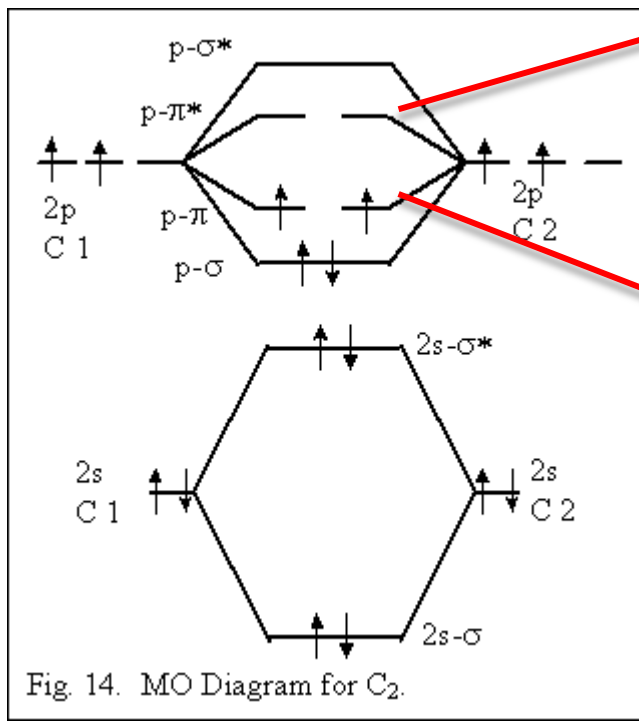
# 3.3. Notions d'orbitales moléculaires

## La molécule $H_2$



# 3.3. Notions d'orbitales moléculaires

## La liaison C-C

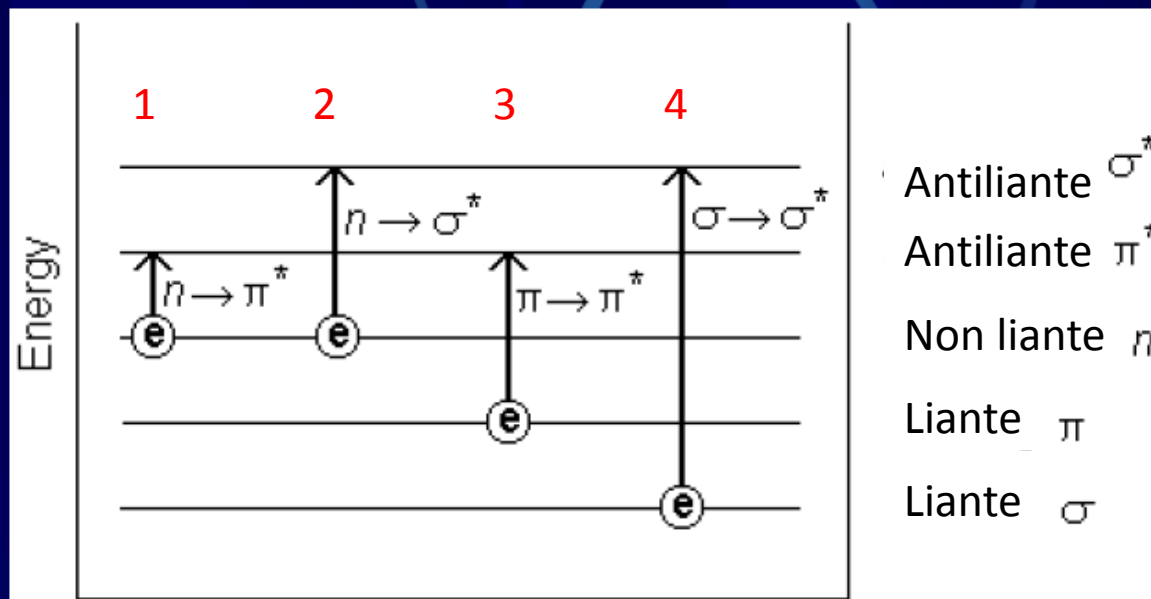


Les transition électroniques concernent donc les orbitales HO et BV.

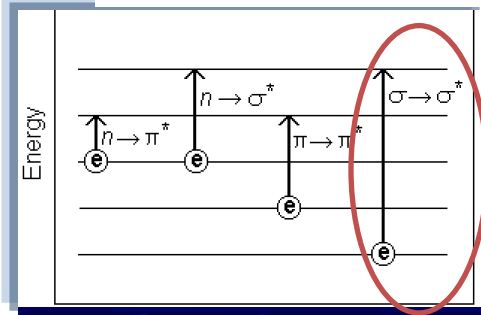
### — 3.3. Notions d'orbitales moléculaires —

## Les différentes transitions

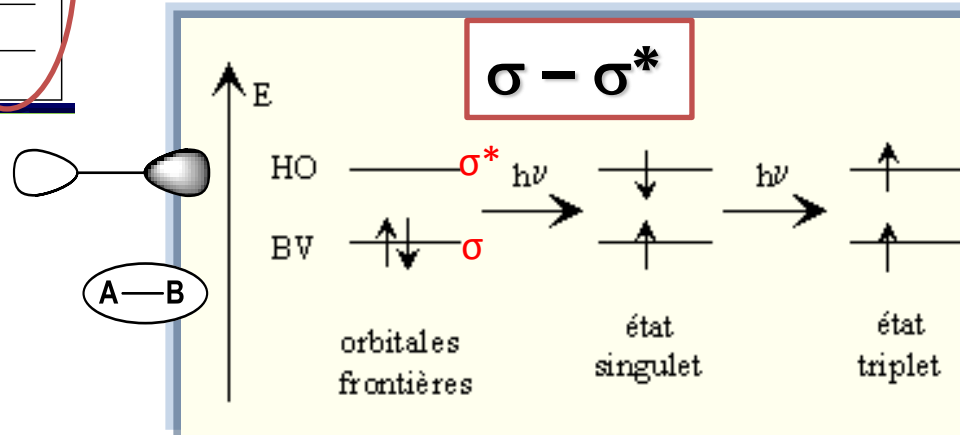
- DOM (diagramme d'orbitales moléculaires) :  
prévision des transitions possibles



# 3.4. Transitions $\sigma - \sigma^*$

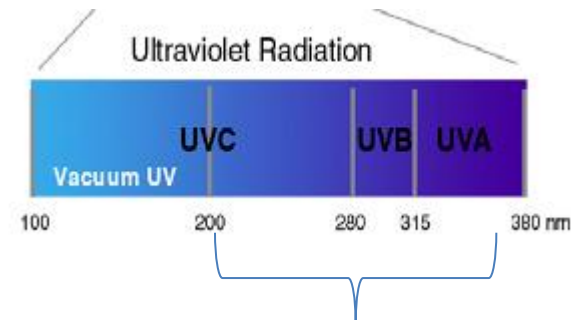


*Transition liée à la liaison simple C-C*



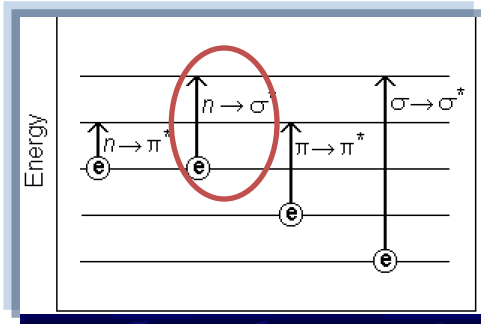
1. Singulet : transition permise de spin. Etat triplet : transition interdite de spin
2. Demande beaucoup d'énergie ; elle est intense et située dans le lointain UV, vers 130 nm

3. Donc alcanes = bon solvant pour l'UV-vis !



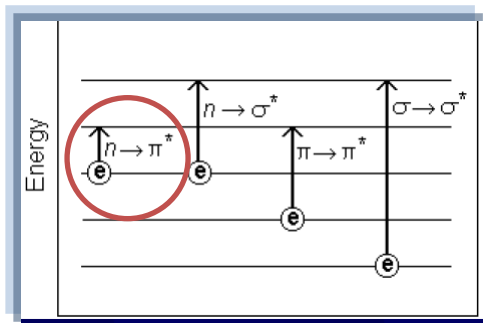
## — 3.4. Transitions $n - \sigma^*$

---



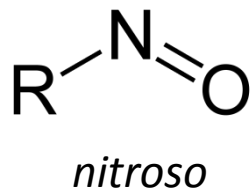
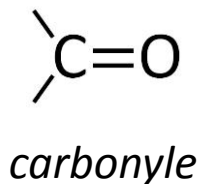
1. Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes O, N, S, X à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les **alcools vers 180 nm**, pour les **amines vers 220 nm**, pour les **éthers vers 190 nm** ainsi que pour les **dérivés halogénés**.
2. Rarement observée car dans la zone d'absorption des solvants/cuves
3. Transition d'intensité moyenne car faiblement permise

## — 3.4. Transitions $n - \pi^*$



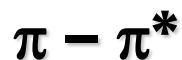
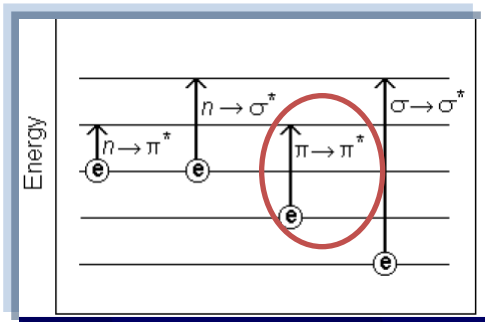
$n - \pi^*$

1. Molécules qui comportent un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres (niveau non liant  $n$ ) appartenant à un système insaturé (niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ ).
2. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, **située entre 270 et 280 nm.**

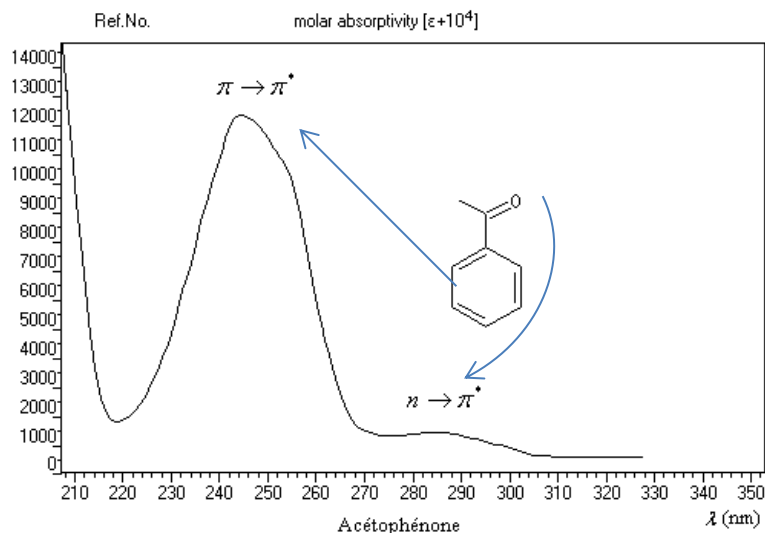


3. Intensité faible car transition interdite

## 3.4. Transitions $\pi - \pi^*$

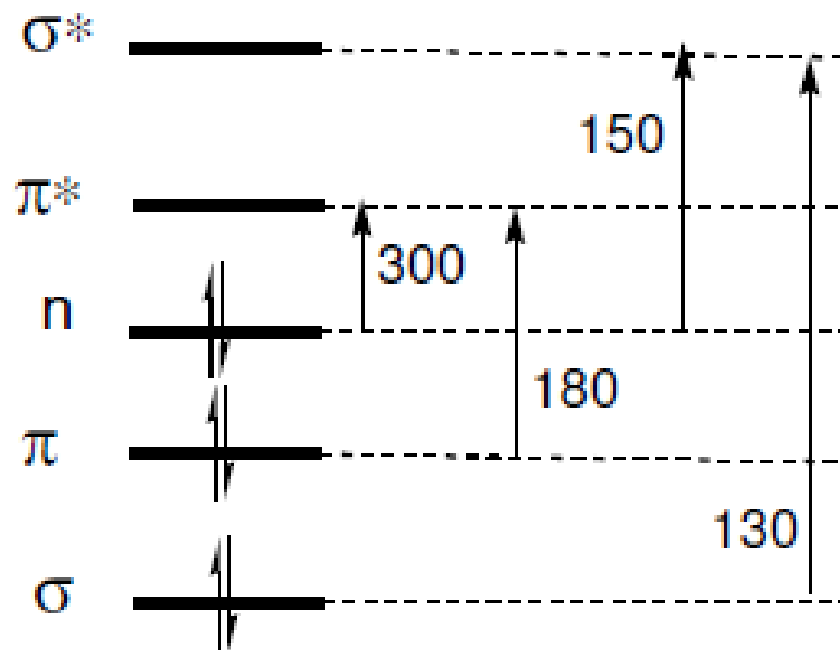


1. Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à **une forte bande** d'absorption car transition permise.
2. Elle se situe vers 160 nm (UV lointains donc pas visible en théorie) **mais** dont la position dépend de la présence de **conjugaison  $\pi$** .
3. On voit couramment réunies les quatre types de transitions ci-dessus sur un unique diagramme énergétique



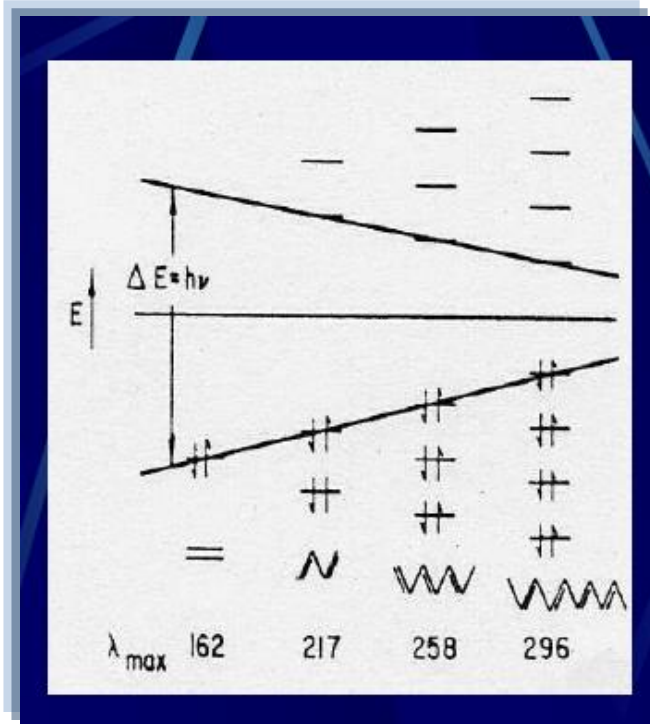


## Systèmes organiques : bilan des transitions



### 3.4. Transitions $\pi - \pi^*$

#### Importance de la conjugaison



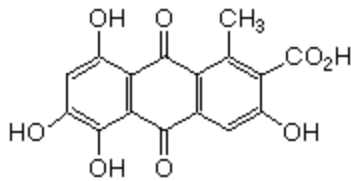
- Plus le système est conjugué (mésomérie)
- Plus  $\Delta E$  diminue
- Plus  $\lambda_{max}$  augmente (+30-40 nm)

# 3.4. Transitions $\pi - \pi^*$

Pigments:

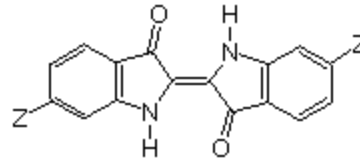
Certains systèmes sont tellement conjugués qu'il absorbe dans le visible.

## Some Natural Organic Pigments



**Kermesic Acid  
(Carminic Acid)**

from the insect *Coccus cacti*



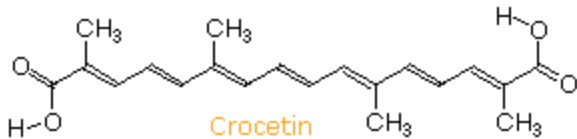
Z=H  
**Indigo**

from *Isatis tinctoria* (woad)

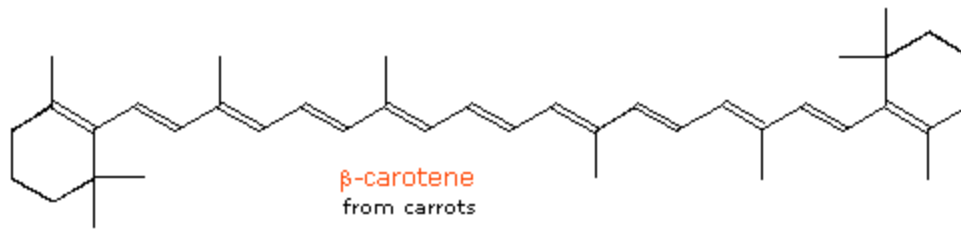
Z=Br

**Punicin or Tyrian Purple**

from mollusks of the genus *Murex*



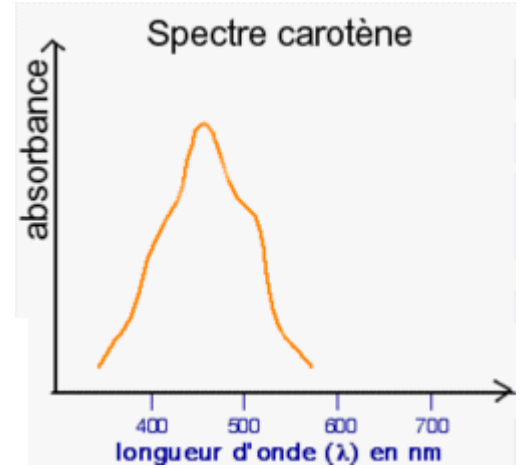
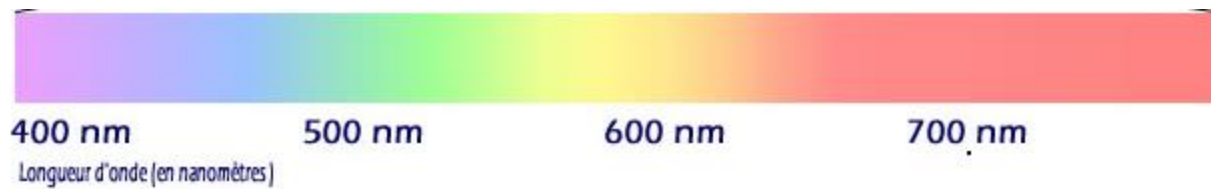
**Crocin**  
from saffron



**$\beta$ -carotene**  
from carrots

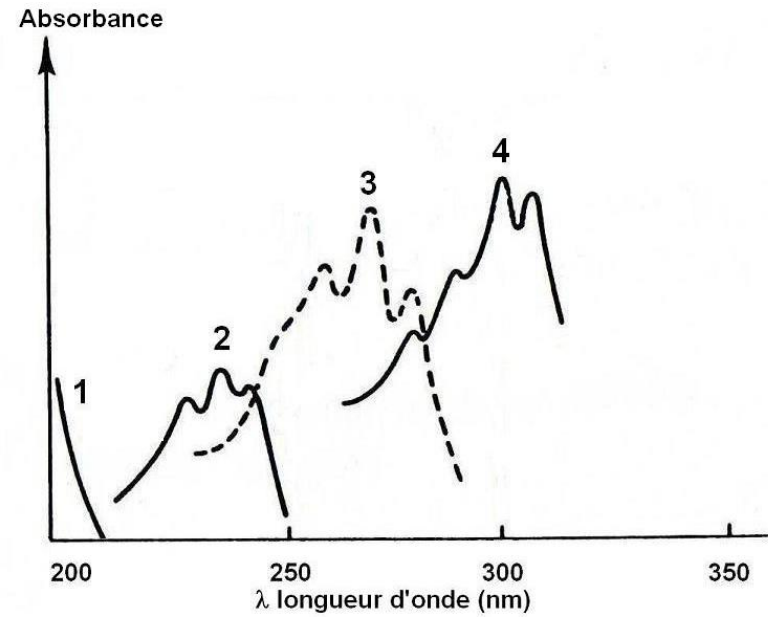
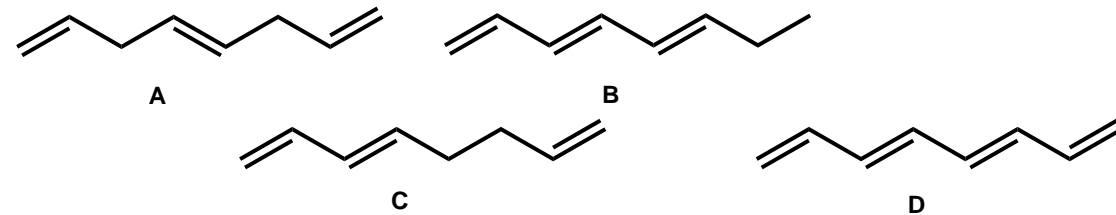


**Couleur complémentaire !**



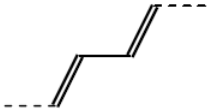
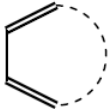
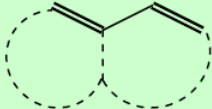
## 3.4. Exercices

Attribuer les spectres UV-visible 1, 2, 3 et 4 donnés ci-dessous aux composés A, B, C et D.  
Justifier votre réponse en expliquant le déplacement vers les grandes longueurs d'onde des spectres.

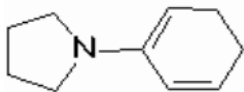


# Règles de Woodward - Fieser

1. Permet de prévoir la longueur d'onde d'absorption max des diènes conjugués
2. Pratique pour vérifier le greffage de tel ou tel groupement en chimie organique

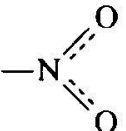
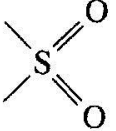
Valeur de base		
		
préférentiellement s-trans (par exemple acyclique) 217 nm	s-cis (homoannulaire) 253 nm	s-trans (hétéroannulaire) 214 nm
Incrément		
Par double liaison conjuguée supplémentaire		+ 30 nm
Par position exocyclique d'une double liaison		+ 5 nm
Par reste carboné	Groupement alkyle ou aryle	+ 5 nm
Par groupement auxochrome	O-alkyle	+ 6 nm
	O-acyle	± 0 nm
	S-alkyle	+ 30 nm
	N(alkyle) <sub>2</sub>	+ 60 nm
	Cl	+ 5 nm
	Br	+ 5 nm

Exemple : trouver la longueur d'onde d'absorption de la molécule suivante



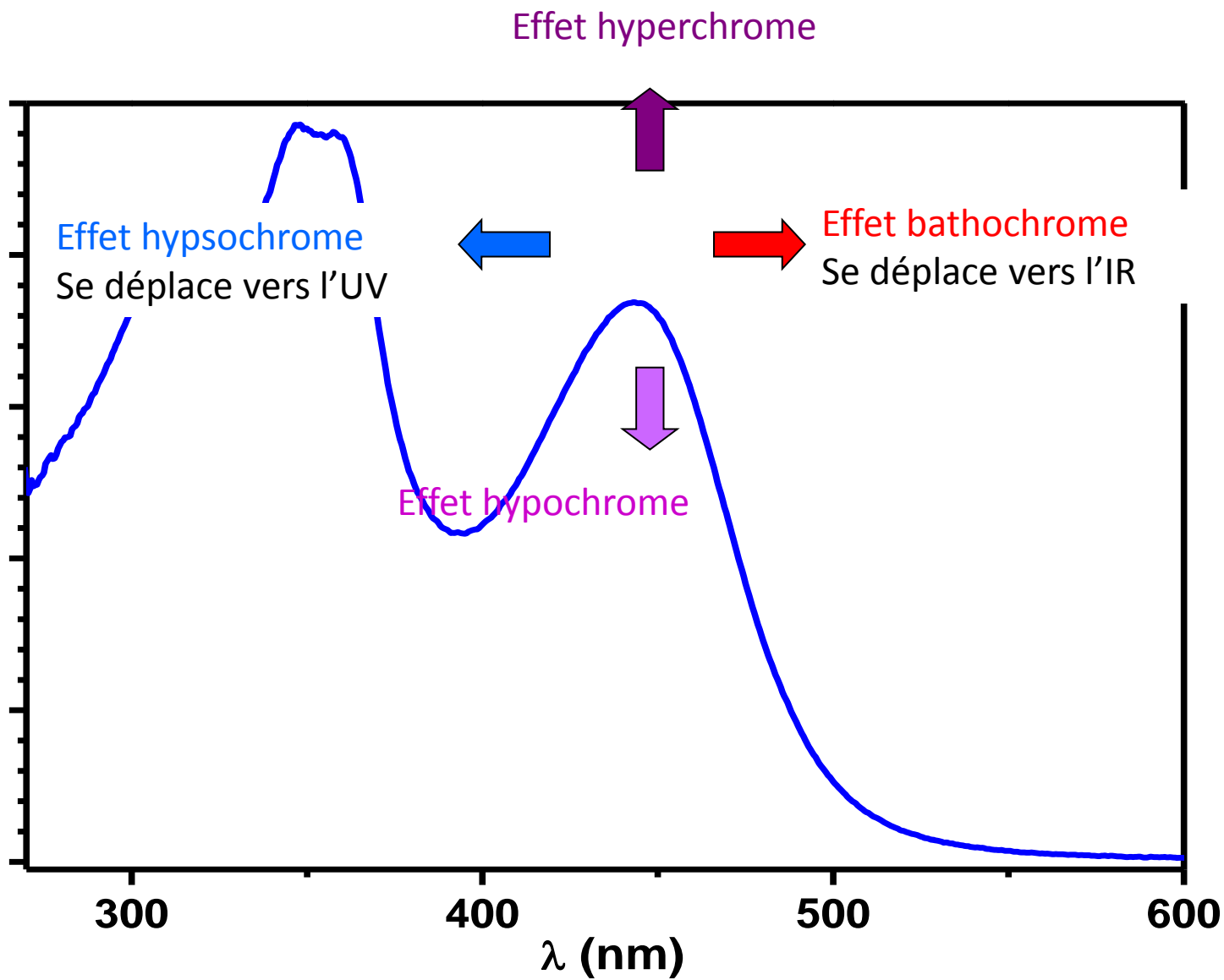
chromophore : partie de la molécule responsable de l'absorption d'un photon

=> Chromophores " simples" = liaison multiple

Groupe chromophore	Système	Exemple	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Transition
Ethylénique	<b>RCH=CHR</b>	Ethylène	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			193	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Acétylénique	<b>R—C≡C—R</b>	Acétylène	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carbonyle	<b>RR<sub>1</sub>C=O</b>	Acétone	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$
Carbonyle	<b>RHC=O</b>	Acétaldéhyde	290	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyle	<b>RCOOH</b>	Acide acétique	204	60	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	<b>RCONH<sub>2</sub></b>	Acétamide	< 208		$n \rightarrow \pi^*$
Azométhyne	<b>&gt;C=N—</b>	Acétoxime	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Nitrile	<b>—C≡N</b>	Acétonitrile	< 160		$\pi \rightarrow \pi^*$
Azo	<b>—N=N—</b>	Azométhane	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	<b>—N=O</b>	Nitrosobutane	300	100	Ether
			665	20	
Nitrate	<b>—ONO<sub>2</sub></b>	Ethyle nitrate	270	12	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro		Nitrométhane	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrite	<b>—ONO</b>	Amyle nitrite	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$
			346,5 <sup>a</sup>		$n \rightarrow \pi^*$
Sulfoxyde	<b>S=O</b>	Cyclohexyle méthyle sulfoxyde	210	1500	Alcool
Sulfone		Diméthyle sulfone		< 180	

<sup>a</sup>Le pic le plus intense de la structure fine.

Source: A. E. Gillam et E. S. Stern, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold, 1957.



## — 3.4. Transitions $\pi - \pi^*$ —

---

### Terminologie

Un chromophore est une fonction ou un groupe d'atomes qui modifient la fréquence de l'onde U.V. ainsi que l'intensité d'absorption (**I**). Les quatre termes utilisés sont:

Effet **bathochrome** (Red shift) : le chromophore diminue la fréquence d'absorption (augmente le  $\lambda_{\max}$ ).

Effet **hypsochrome** (Blue shift) : le chromophore augmente la fréquence d'absorption (diminue le  $\lambda_{\max}$ ).

Effet **hypochrome** : le chromophore diminue l'intensité d'absorption : (diminue **I**).

Effet **hyperchrome** : le chromophore augmente l'intensité d'absorption : (augmente **I**).



## — 3.5 Transitions d - d

### Couleur des complexes de métaux de transitions

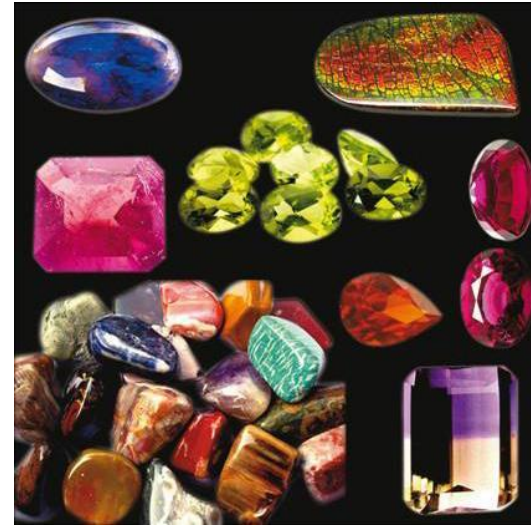
Absorption dans le visible entre  
400 et 800 nm

Ex:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



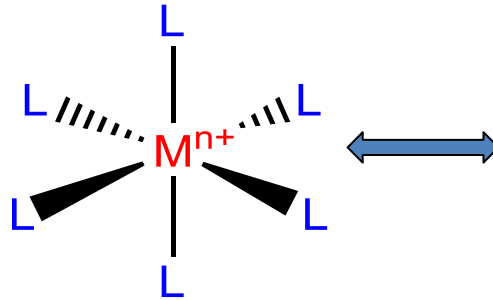
$\lambda_{\text{max}} \sim 620 \text{ nm}$

Absorbe l'orange → couleur observée : bleu

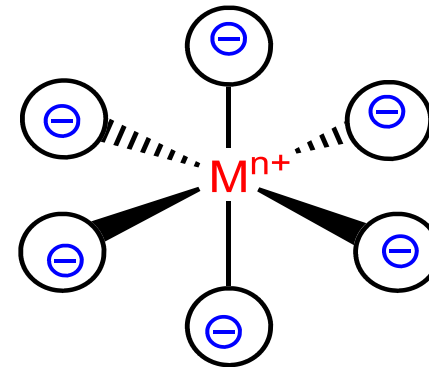


# 3.5 Transitions d - d

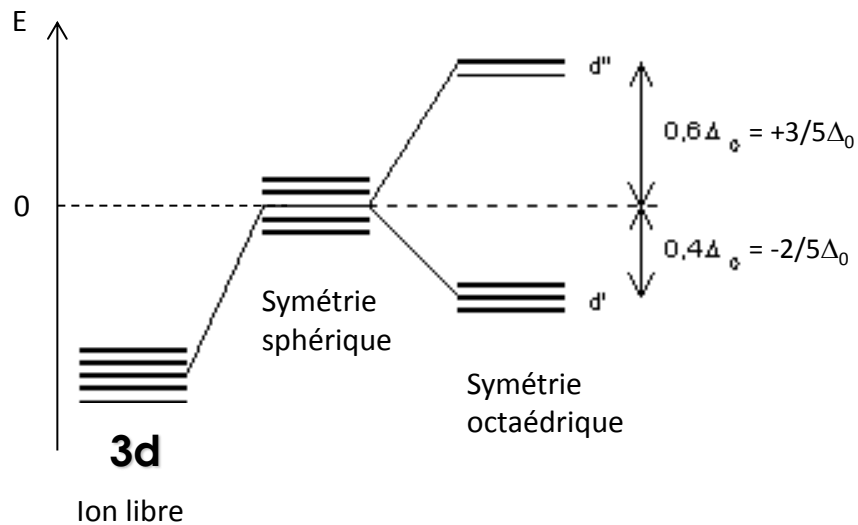
Cas des complexes de métaux de transition:



Champ cristallin :

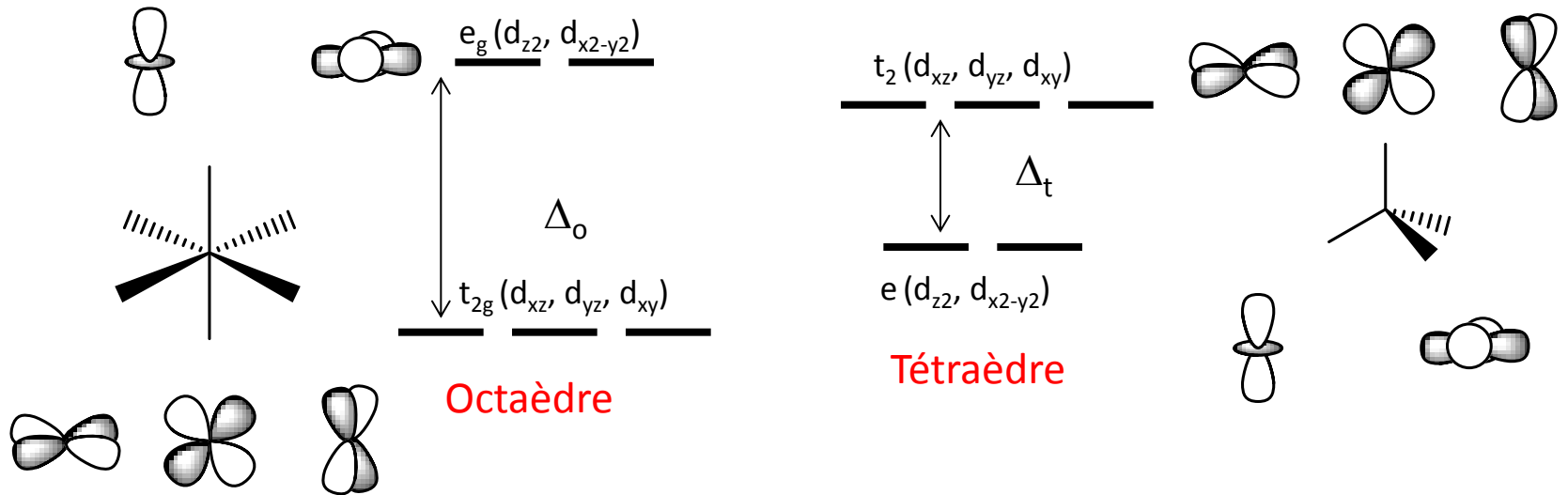


Notion de levée de dégénérescence



1. Transition interdite
2. Visible jusqu'au proche IR

# 3.5 Transitions d - d



$\Delta$  dépend

- de la symétrie du complexe
- de la nature du métal
- du do de M ( $\Delta \uparrow$  avec do)
- de la nature des Ligands

*Donner les configurations électroniques du*

- *Fer ( $z = 26$ ) et des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .*
- *Cuivre ( $z = 29$ ) et de l'ion  $Cu^{2+}$*
- *Zinc ( $z = 30$ ) et de l'ion  $Zn^{2+}$*

*Parmi les ions suivants lequel n'est pas coloré :*

- $Fe^{2+}$
- $Fe^{3+}$ .
- $Cu^{2+}$
- $Zn^{2+}$

# Couleur des métaux de transition

$\lambda$ (nm)	400	450	490	570	580	600	650
Couleur absorbée	Violet	Bleu	Bleu-vert	Jaune-verdâtre	Jaune	Orange	Rouge
Couleur observée	Jaune-verdâtre	Jaune	Rouge	Violet	Bleu profond	Bleu	Vert

## Exemple du titane ( $Z_{\text{Ti}} = 22$ )

Par dissolution dans l'eau du chlorure de titane (III), on obtient une solution violette contenant l'ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Le spectre d'absorption dans le visible de cette solution ne présente qu'une seule bande vers 570 nm.

- Justifier l'existence de cette bande à l'aide de la théorie du champ cristallin. Calculer l'énergie associée. Utiliser le tableau suivant pour expliquer la couleur observée.

## Exemple du nickel

Les solutions aqueuses de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sont vertes. L'addition d'ammoniaque à une telle solution la fait virer du vert au bleu. Si l'on rajoute du cyanure de potassium, la solution devient jaune.

- Proposer une explication à l'aide du tableau précédent.

## — 3.6 Loi de Beer-Lambert —

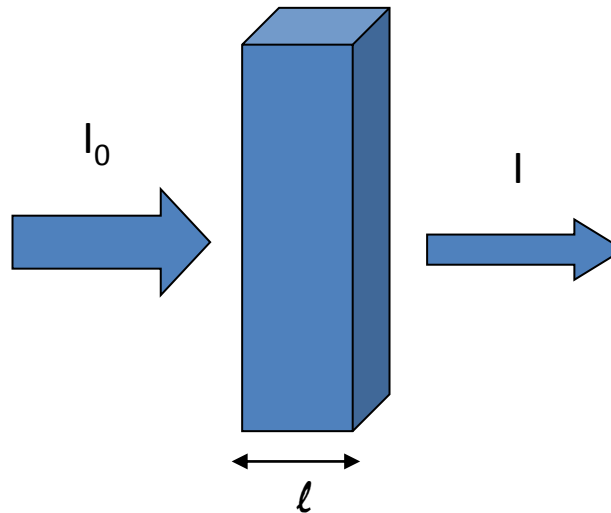
$T_\lambda$  : transmittance  
(sans dimension)

$$T_{(\lambda)} = \frac{I_{(\lambda)}}{I_{0(\lambda)}}$$

$A_\lambda$  : absorbance ou densité optique  
(sans dimension)

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = -\log(T_\lambda)$$

Absorption :  $I < I_0$



## — 3.6 Loi de Beer-Lambert —

---

Loi empirique :

*l'absorption dans le domaine UV-visible est directement relié au trajet optique et à la concentration*

Johann Heinrich Lambert (1760), August Beer (1852)

### Loi de Beer-Lambert :

Absorbance :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Coefficient  
d'extinction  
molaire  
( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

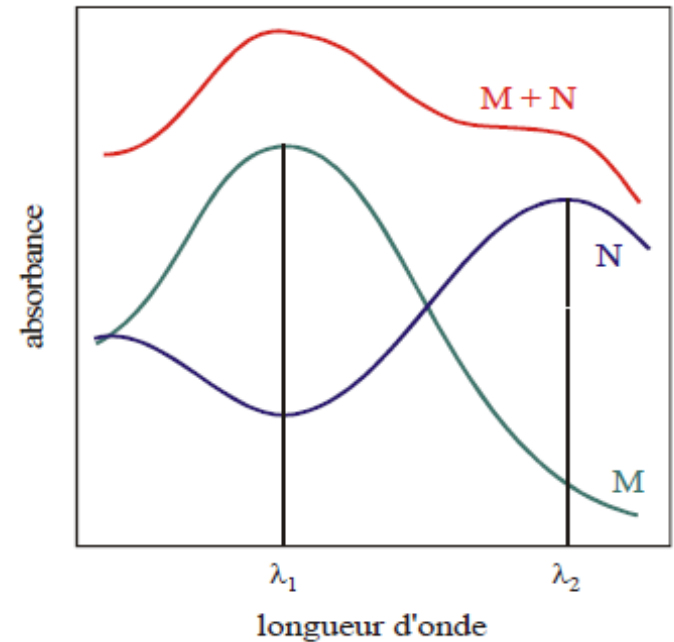
Trajet optique  
ou longueur  
de la cuve (cm)

Concentration  
( $mol \cdot L^{-1}$ )

*RMQ : à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes est la somme des absorbances individuelles*

Généralisation :

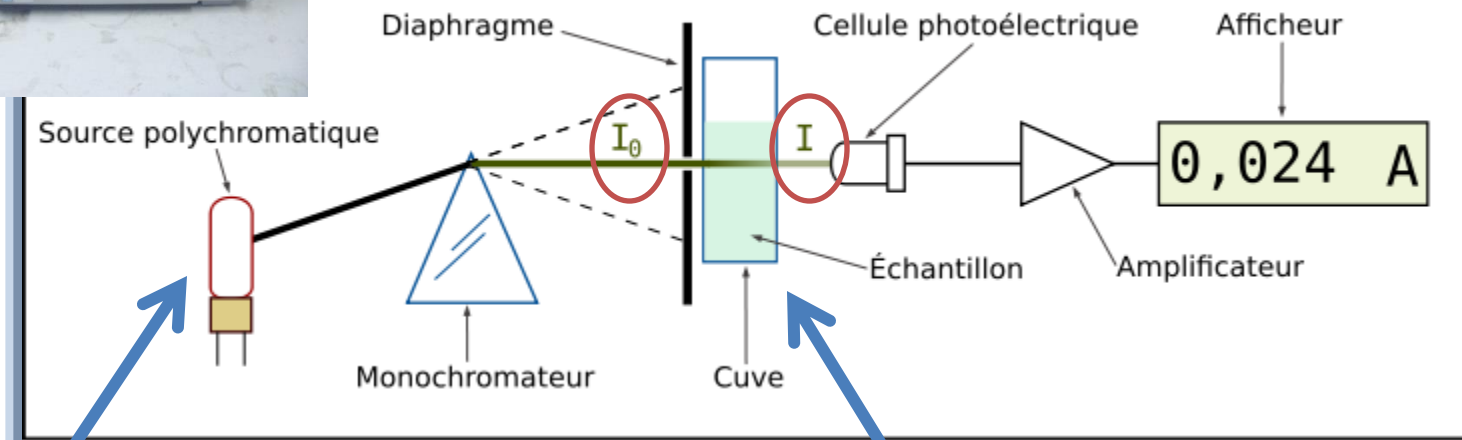
$$A^\lambda = l \sum_i \varepsilon_i^\lambda [c_i]$$





## — 3.6 Loi de Beer-Lambert —

### Le spectrophotomètre



Lampe deutérium : 180-400 nm

Lampe tungstène : 400 – 800 nm

5, 10, 20, 50 mm

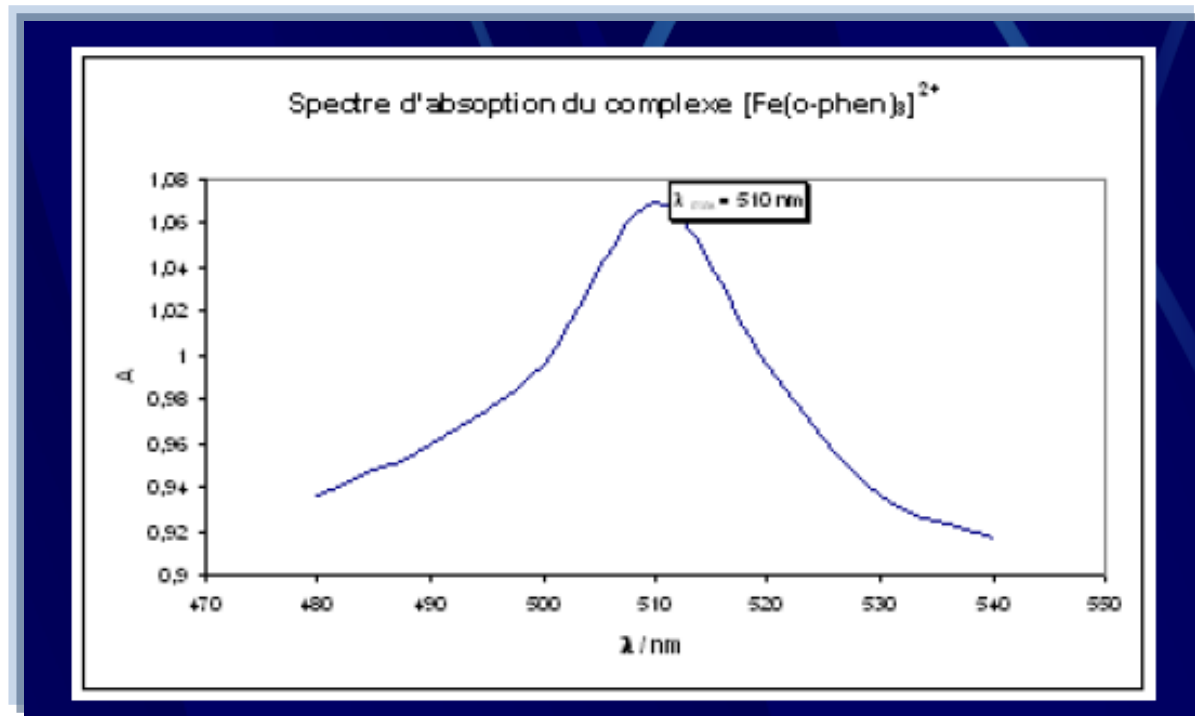
Quartz, verre,  
plastique

$$\text{Absorption : } I < I_0$$

## — 3.6 Loi de Beer-Lambert

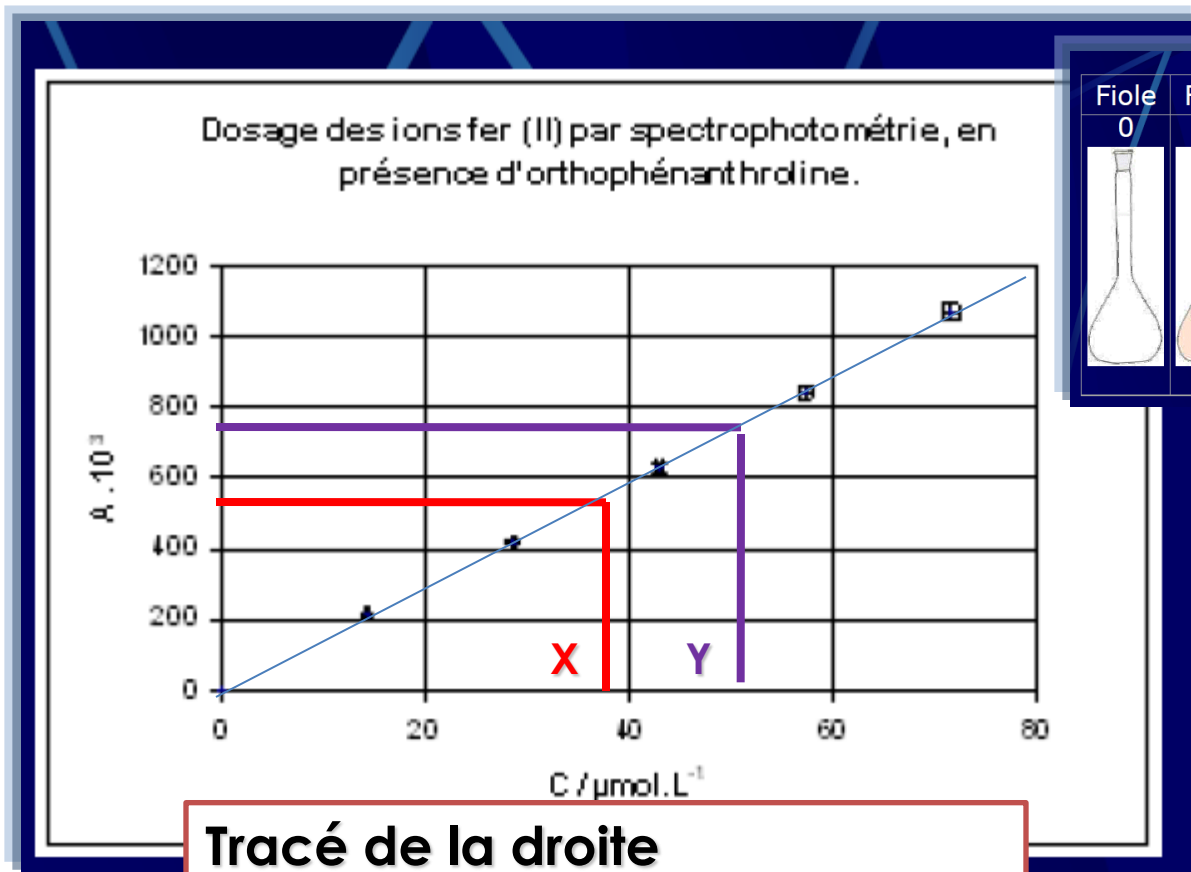
---

1. Détermination de la fréquence de travail : variation de  $\lambda$
2. Travail à  $\lambda_{\max}$  en général

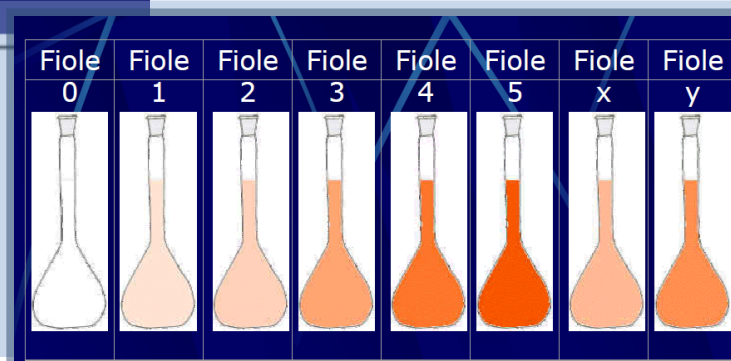


## 3.6 Loi de Beer-Lambert

Application : le dosage par étalonnage



**Tracé de la droite  
d'étalonnage (passe par 0 !!!)**



$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

1. Pente = Coeff d'extinction molaire
2. Détermination graphique des concentrations inconnues

## Exemple d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre

Solution aqueuse

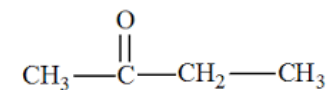


Solution ammoniacale

Vous devez déterminer la concentration d'une solution de sulfate de cuivre. Choisissez vous de la déterminer en solution aqueuse ou en solution ammoniacale ? Et pourquoi ?

*Exercice :*

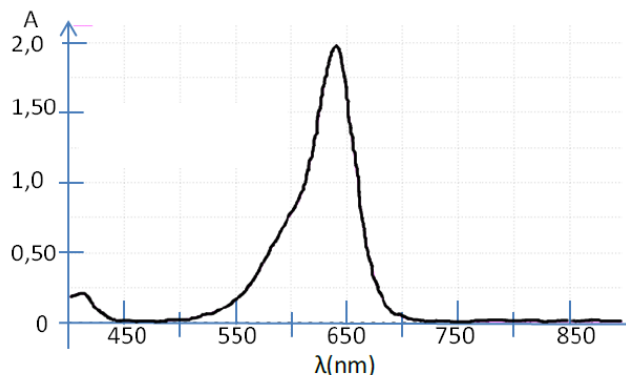
Tableau II : Détermination de la concentration inconnue de butan-2-one.



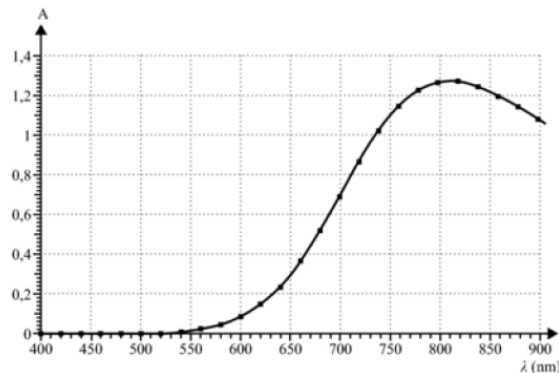
	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Solution mère	Solution inconnue
Volume prélevé de solution mère à compléter à 10 mL (en mL)	2	4	6	8		
Concentration finale en mol/L	1	2	3	4	5	?
Absorbance à 272,3 nm	0,1925	0,3883	0,5846	0,7948	0,9761	0,5705

# I - Colorants et bains de bouches :

Un laborantin dispose de deux solutions A et B de concentrations connues dont il enregistre les spectres d'absorption :



Spectre de la solution A (10 $\mu$ M)  
 $\lambda_{\text{max}}=645 \text{ nm (A= 2,02)}$

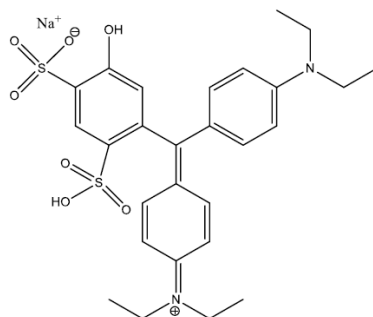
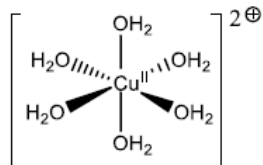


Spectre de la solution B (concentration : 0,1 M)  
 $\lambda_{\text{max}}=810\text{nm (A= 1,27)}$

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400-435	Violet	Jaune-vert
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-vert	Orange
490-500	Cyan	Rouge
500-560	Vert	Magenta
560-580	Jaune-vert	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-605	Orange	Bleu-vert
605-700	Rouge	Cyan

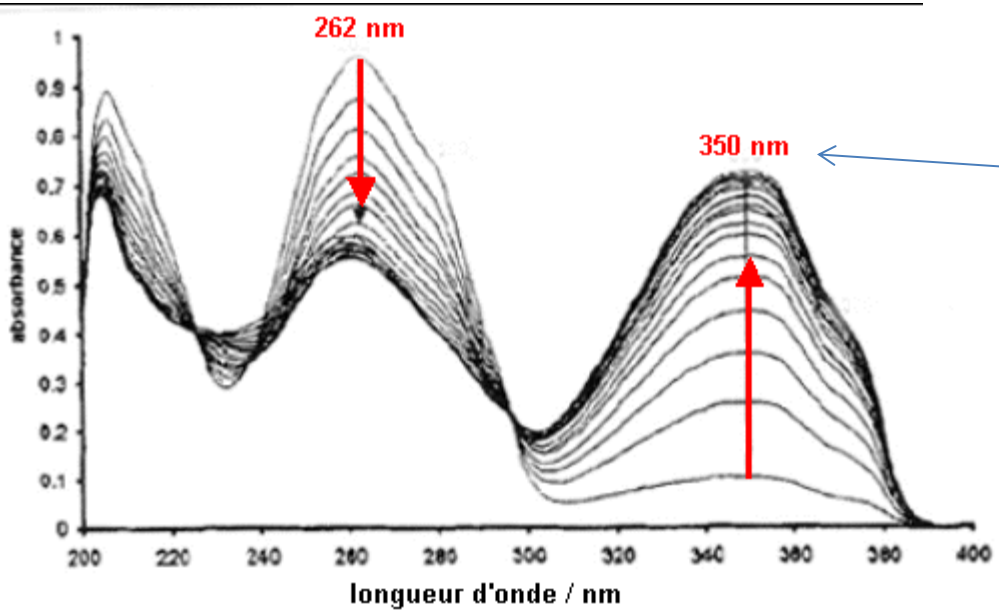
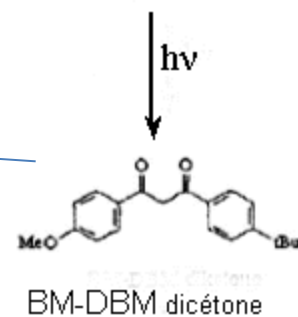
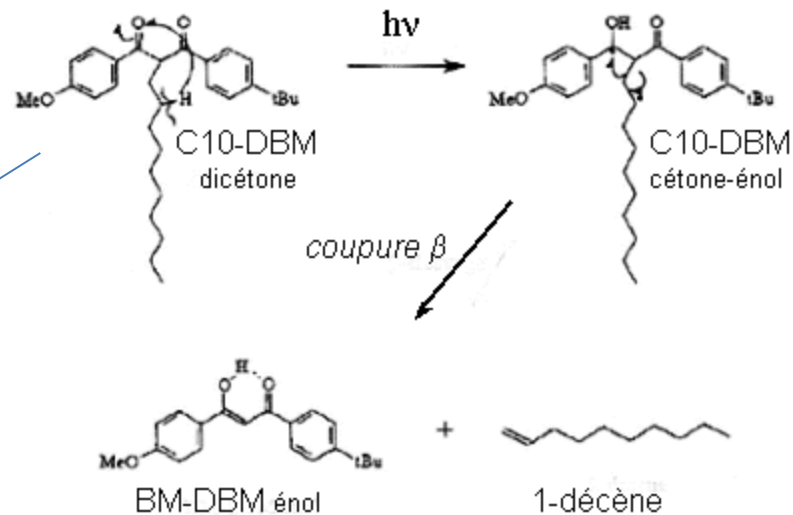
- 1) A partir de ces spectres, préciser la couleur de chaque solution.
- 2) Laquelle est, à priori, la plus foncée ? Cela donne-t-il une indication sur l'espèce en solution ?

Il trouve une fiche partielle indiquant qu'une solution contient du sulfate de cuivre, l'autre du colorant alimentaire E131, de formules chimiques :



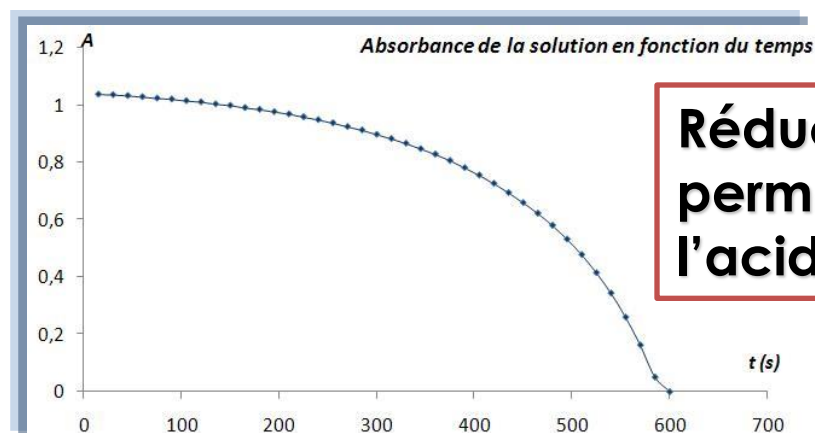
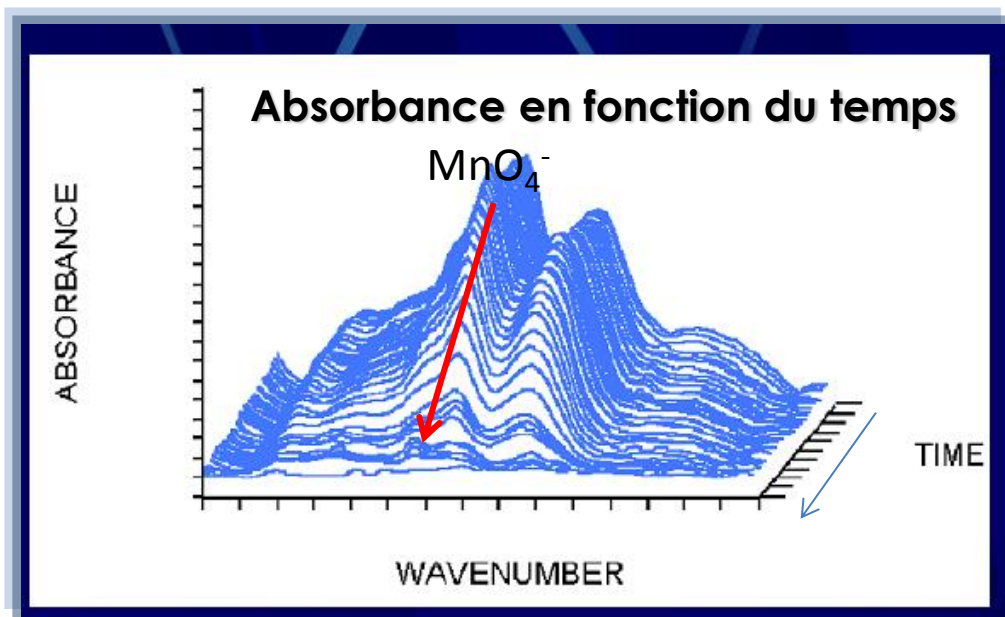
- 3) A partir de toutes ces informations, pouvez-vous attribuer les spectres ?

# Etudes cinétique !



Spectres UV-Visible pendant la photodégradation du C10-DBM.

# Etudes cinétique !



**Réduction du permanganate par l'acide oxalique**